

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040687

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C04B 38/00
B01D 39/20
B28B 3/26
C04B 35/195
F01N 3/02

(21)Application number : 2001-187245

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.06.2001

(72)Inventor : KUMAZAWA KAZUHIKO
NOGUCHI YASUSHI
NISHI HIDEAKI
SUENOBU HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000199801
2001157114Priority date : 30.06.2000
25.05.2001

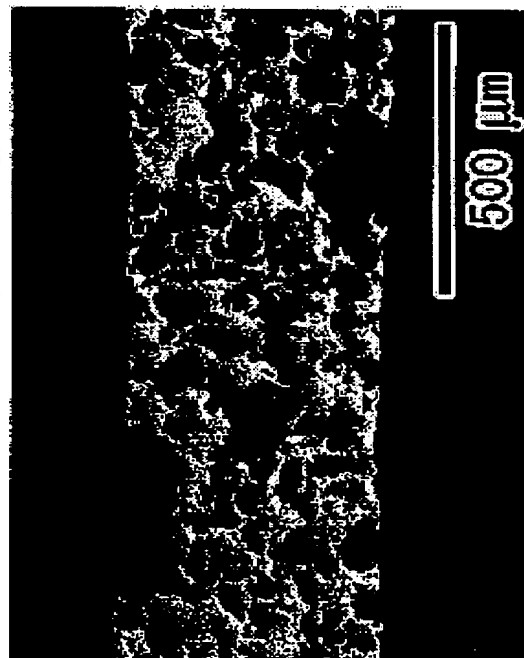
Priority country : JP

JP

(54) HONEYCOMB STRUCTURED CERAMIC COMPACT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structured ceramic compact capable of attaining low pressure loss and high capturing efficiency, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: The chemical composition of this honeycomb structured ceramic compact is composed of 42-56 wt.% SiO₂, 30-45 wt.% Al₂O₃, and 12-16 wt.% MgO, the main ingredient of crystal phase of which is cordierite. The porosity is 55-65%, mean fine pore diameter is 15-30 μm, and total area of the fine pores exposing on a partition which is constituting the honeycomb ceramic structured, to total area of partition surface is ≥35%. The honeycomb structured compact is manufactured by kneading the cordierite material with 15-25 wt.% graphite as a void forming agent and 5-15 wt.% synthetic resin, forming into honeycomb shape, then drying and firing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40687

(P2003-40687A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
B 2 8 B 3/26		B 2 8 B 3/26	A 4 G 0 1 9
C 0 4 B 35/195		F 0 1 N 3/02	3 0 1 D 4 G 0 3 0
F 0 1 N 3/02	3 0 1	C 0 4 B 35/16	A 4 G 0 5 4

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-187245 (P2001-187245)

(22) 出願日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(31) 優先権主張番号 特願2000-199801 (P2000-199801)

(32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-157114 (P2001-157114)

(32) 優先日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 熊澤 和彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 野口 康

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

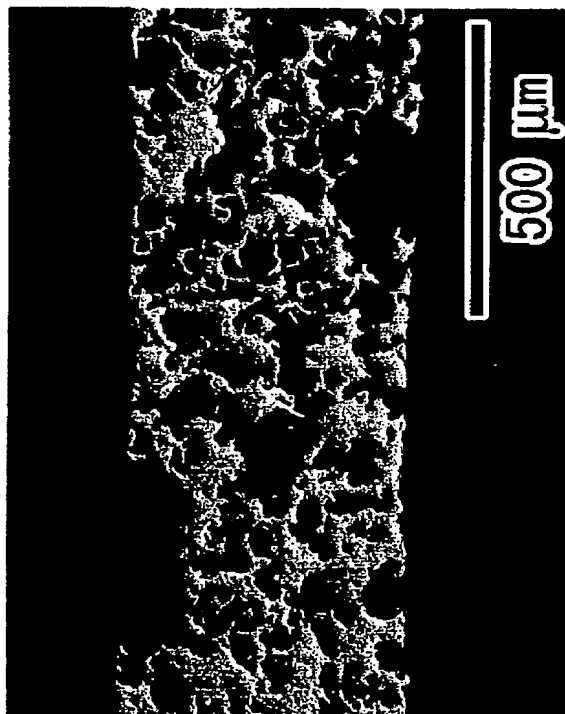
最終頁に続く。

(54) 【発明の名称】 ハニカムセラミックス構造体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い圧力損失と高い捕集効率を達成することができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 化学組成が、 SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体である。気孔率が、55～65%で、平均細孔径が、15～30 μm であり、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、合成樹脂を5～15重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、上記ハニカムセラミックス構造体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体であって、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、

該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であることを特徴とするハニカムセラミックス構造体。 10

【請求項2】 隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の40%以上である請求項1に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項3】 平均細孔径が、15～25 μm である請求項1又は2に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項4】 隔壁厚さが、300 μm 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項5】 パーミアビリティが、1.5～6 μm 20²である請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項6】 40～800℃の間における熱膨張係数が0.5×10⁻⁶/℃以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項7】 ディーゼルパティキュレートフィルターとして用いられる請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項8】 コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、合成樹脂を5～15 30重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり、結晶相が、コーゼライトを主成分とし、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であるハニカムセラミックス構造体を製造することを特徴とするハニカムセラミックス構造体の製造方法。 40

【請求項9】 合成樹脂が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、架橋ポリスチレン、及びフェノール樹脂のいずれか一つ、あるいはこれらの組み合わせである請求項8に記載のハニカムセラミックス構造体の製造方法。

【請求項10】 コーゼライト化原料中のタルク原料の平均粒子径が50 μm 以下で、シリカ原料の平均粒子径が60 μm 以下である請求項8又は9に記載のハニカムセラミックス構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、低圧力損失で高い捕集効率を得られ、ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として好適に用いることができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)が注目を浴びており、低圧力損失で高い捕集効率を得られるDPFが要請されている。DPFとしては、従来からコーゼライト製のハニカム構造体が用いられており、上記のような低圧力損失で高い捕集効率を得るべく、従来から、ハニカム構造体の気孔率、細孔分布等の改良が行われてきた。

【0003】 特開平9-77573号公報には、気孔率及び平均細孔径を大きくするとともに、隔壁表面における細孔分布を規定したハニカム構造体が記載され、特開平11-333293号公報には、隔壁厚さを所定以下に薄くするとともに気孔率を大きくしたハニカム構造体が記載されている。

【0004】 また、特公平7-38930号公報には、コーゼライト化原料のうちタルク成分とシリカ成分の両粒子として所定以上に粗粒のものを使用することにより、高气孔率のハニカム構造体を製造することが記載され、特許第2726616号公報には、気孔率を大きくするとともに、細孔分布及び表面粗さを規定したハニカム構造体が記載されている。

【0005】 上記従来技術においては、気孔率を上げるために、コーゼライト化原料を粗大粒子としたり、造孔剤としてグラファイトや木粉、発泡剤等を添加することが行われているが、十分な効果を得ることができなかった。

【0006】 すなわち、コーゼライト化原料を粗粒とした場合には、コーゼライト化反応が十分に進行せず低熱膨張を達成することが困難であった。また、造孔剤としてグラファイトを使用する場合には、グラファイトを添加した成形体の誘電率が低下し、その添加量が多くなると誘電乾燥やマイクロ波乾燥で均一な乾燥をすることが難しくなり、さらに焼成工程において800～1000℃の焼成時間を長くすることから、グラファイトの急激な燃焼を抑制する必要がある等の問題があった。

【0007】 また、スターチ類、木粉を造孔剤として使用する場合には、混練工程において坯土を所定の硬度にするために多量の水の添加が必要になり、乾燥工程の効率が悪くなるとともに、焼成工程においても、スターチ類及び木粉は200～400℃の間で急激に燃焼して大きな発熱を起こし、焼成クラックを防止することが困難であった。このように、従来技術においては、気孔率を所定以上に大きくすることは極めて困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は上記した従来の課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、ハニカム構造体の気孔率を所定以上に上げるとともに、実際に排ガスが接触し、排ガスが通過する隔壁表面に存在する細孔面積に着目し、隔壁表面に露出した細孔面積の総和を所定以上としたときに極めて低い圧力損失となり、かつ高い捕集効率を達成することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体であって、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上であることを特徴とするハニカムセラミックス構造体を提供される。

【0010】 本発明のハニカムセラミックス構造体においては、隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の40%以上であり、また、平均細孔径が15～25 μm であることが好ましい。さらに、隔壁厚さが300 μm 以下であることが好ましい。また、パーミアビリティが、1.5～6 μm^2 であることが好ましい。また、本発明のハニカムセラミックス構造体は、40～800℃の間における熱膨張係数が、 $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることが望ましい。

【0011】 本発明のハニカムセラミックス構造体は、ディーゼル機関から排出されるパティキュレート捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として好ましく用いることができる。

【0012】 また、本発明によれば、コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、合成樹脂を5～15重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とし、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であるハニカムセラミックス構造体を製造することを特徴とするハニカムセラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0013】 上記において、合成樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、及びフェノール樹脂のいずれか一つ、あるいはこれらの組み合わせであることが好ましく、また、コーゼライト化原料中のタルク原料の平均粒子径が50 μm 以下で、シリカ原料の平均粒子径が6

0 μm 以下であることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のハニカムセラミックス構造体は、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするもので、その気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、かつ、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。

【0015】 本発明のハニカムセラミックス構造体では、その気孔率の範囲は55～65%である。気孔率が55%未満の場合には、排ガスの圧力損失が上昇して好ましくなく、一方、気孔率が65%を超えるとハニカム構造体の機械的強度が著しく低下し、実使用に耐え得ることができない。

【0016】 また、このハニカムセラミックス構造体においては、平均細孔径が15～30 μm であり、15～25 μm であることが好ましい。平均細孔径が15 μm 未満の場合には、捕集効率は上昇するが圧力損失が高くなって好ましくなく、また、平均細孔径が30 μm を超えると、圧力損失は低くて良好であるが、大気孔を通じて排ガス中の微粒子が捕集されない確率が高くなる。特に、ハニカムセラミックス構造体の隔壁の壁厚が300 μm 以下の場合には、捕集効率の低下が顕著となる。また、平均細孔径が30 μm を超えて気孔率が55%未満の場合、初期の圧力損失は低いものの、使用時間が進むにつれ圧力損失が急激に上昇する傾向がある。これは、大気孔を通じ排ガス中の微粒子が隔壁内部に堆積しやすくなり、燃焼再生時に隔壁内部で燃え残る可能性が高くなるからと推定される。さらに、隔壁表面に酸化触媒を担持した連続再生タイプのものでも、同様に隔壁内部に燃え残って堆積し圧力損失を上昇させると推定される。このことから、平均細孔径は15～25 μm の範囲であることがより好ましい。

【0017】 また、本発明においては、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。このように、隔壁表面に露出した細孔の総面積を所定以上に大きくしたことにより、排ガスに対し極めて低い圧力損失で、かつ高い捕集効率を達成することができる。なお、隔壁表面に露出した細孔の総面積は、隔壁表面の総面積の40%以上が好ましく、60%以下であることが好ましい。

【0018】 また、本発明のハニカム構造体においては、パーミアビリティを、1.5～6 μm^2 とすることができる。パーミアビリティをこの範囲とするハニカム構造体では、排ガスに対し低い圧力損失で、高い捕集効率を達成することができる。ここで、本明細書にお

いてパーミアビリティーとは、次式に基づいて求められる数値を意味する。

【0019】

【数1】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^8$$

【0020】 「式中、Cは、パーミアビリティー (μm^2)、Fは、ガス流速 (cm^3/s)、Tは、試料厚み (cm)、Vは、ガス粘性 ($dynes \cdot s/cm^2$)、Dは、試料直径 (cm)、Pは、ガス圧力 (PSI) をそれぞれ示す。また、式中に示す数値は、13.839 (PSI) = 1 (atm) であり、68947.6 ($dynes/cm^2$) = 1 (PSI) である。」

【0021】 本発明のハニカムセラミックス構造体は、40～800℃の間における熱膨張係数が0.5×10⁻⁶/℃以下とすることができる。このような熱膨張係数を有する場合には、極めて優れた耐熱衝撃性を示し、急激な温度変化が繰り返し発生しても、破損するおそれが殆どない。また、本発明のハニカムセラミックス構造体は上記したように捕集効率が高いため、隔壁の壁厚が300μm以下という薄壁のハニカム構造体に好ましく適用することができる。

【0022】 したがって、上記の構成を有する本発明のハニカムセラミックス構造体は、ディーゼル機関から排出されるパーティキュレート捕集するディーゼルパーティキュレートフィルター (DPF) として極めて好ましく適用することができる。

【0023】 次に、本発明に係るハニカムセラミックス構造体の製造方法について説明する。

【0024】 まず、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成がSiO₂ 42～56重量%、Al₂O₃ 30～45重量%、MgO 12～16重量%の範囲に入るように所定の割合に調合されたコーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、及びPET、PMMA、フェノール樹脂等の合成樹脂を5～15重量%添加し、メチルセルロース類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坯土とする。次いで、この坯土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマイクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度を1400～1435℃の間で焼成するという一連の工程により、本発明に係るハニカムセラミックス構造体を製造することができる。

【0025】 また、ハニカムセラミックス構造体における千鳥状の端面封止は、乾燥後もしくは焼成後に実施し、再度ハニカム構造体を焼成すること等により行う。

【0026】 本発明の製造方法においては、コーゼライト化原料に、造孔剤として使用されるグラファイト

を15～25重量%添加するとともに、燃焼時の発熱量が比較的小さなPET、PMMA、又はフェノール樹脂等の合成樹脂を5～15重量%添加することの特徴としており、このことにより、55%以上の気孔率を持つコーゼライトハニカム構造体を安価に大量生産することが可能となった。

【0027】 コーゼライト化原料に対するグラファイトの添加量が25重量%を超えると、誘電乾燥およびマイクロ波乾燥で均一な乾燥をすることが難しくなるとともに焼成工程ではグラファイトが燃焼する800～1000℃の焼成時間を長くしてグラファイトの急激な燃焼を抑制する必要がある。このグラファイトの燃焼域の昇温速度が速すぎる場合には、グラファイトが急激に燃焼しハニカム構造体中に大きな温度分布が生じ、クラックが発生する危険性がある。また、グラファイトが燃え残った場合、1200℃以上の高温でのコーゼライト化反応に悪影響を及ぼし、熱膨張が高くなる危険性もある。このため、グラファイトの添加量は工業的な量を考えた場合、25重量%以下であることが必要があり、より好ましくは20重量%以下である。グラファイトの添加の下限量は、造孔性及び発熱量を鑑みると15重量%以上が必要である。

【0028】 本発明では、このグラファイトに燃焼時の発熱量が比較的小さな合成樹脂を所定量添加することにより、55%以上という大きな気孔率のハニカム構造体を製造することが可能となったものである。

【0029】 また、本発明のハニカムセラミックス構造体のように、ハニカム構造体隔壁表面に露出した細孔の総面積を大きくするためには、気孔率を大きくするとともに、コーゼライト化反応の過程でタルク、シリカより形成される細孔を制御する必要がある。タルク原料、シリカ原料を粗粒にした場合、平均細孔径を大きくすることはできるが、形成された細孔が必ずしも隔壁表面に現れず、隔壁内部に粗大な細孔を形成するにとどまる。これは、押出成形時に粗大粒子が隔壁中心に集まる傾向があるからである。

【0030】 そこで、本発明においては、細孔形成に重要なタルク原料の平均粒子径を50μm以下、及びシリカ原料の平均粒子径を60μm以下に制御することにより、効果的に隔壁表面に細孔を形成することが可能となり、その結果、ハニカム構造体の隔壁表面に露出した細孔の総面積の、隔壁表面の総面積に対する割合を35%以上に大きくすることができる。なお、タルク原料の平均粒子径は20～50μmの範囲、シリカ原料の平均粒子径は20～60μmの範囲がより好ましい。

【0031】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1～11、比較例1～16) 表1に示すコージ

エライト化原料および造孔剤を表2に示す割合にそれぞれ調合し、メチルセルロース及びヒドロキシプロポキシメチルセルロースを各々2重量%、界面活性剤として脂肪酸石鹸を0.5重量%添加し水を適宜添加して坯土とした。次いで、この坯土を用いて、表3に示すように、 $\phi 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ (長さ) でセル構造が壁厚: $300\mu\text{m}$ 、セル数: $31\text{セル}/\text{cm}^2$ もしくは壁厚: $430\mu\text{m}$ 、セル数: $16\text{セル}/\text{cm}^2$ の各種のハニカム構造体を押出成形し、誘電乾燥及び熱風乾燥で水*

*分を除去した。その後、最高温度 1415°C で最高温度保持時間8時間の条件で焼成し、端面を交互に千鳥状になるように、スラリー状のコーージェライト化原料で目封止した後、最高温度 1420°C で再度焼成し、各種のハニカムセラミックス構造体の評価サンプルを作成した。得られたハニカムセラミックス構造体の物性及び評価結果を表3に示す。

【0032】

【表1】

原料名	平均粒径 (μm)	化学分析(%)							
		lgLoss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO+Na ₂ O+K ₂ O	
主原料	タルクA	25	5.5	62	0.15	1.75	0.005	31	0.15
	タルクB	45	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	タルクC	25	6.5	59.5	0.7	2.5	0.02	30.5	0.02
	タルクD	35	4.8	62.5	0.2	0.4	0.01	31.7	0.1
	タルクE	55	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	焼タルク	25	0	66.3	0.1	0.0	0.0	33.2	0.5
	カオリンA	9	14	45.5	39	0.2	0.7	0.01	0.09
	カオリンB	4	13.5	46	39	0.4	0.9	0.02	0.1
	カオリンC	5	14	45.5	39	0.3	0.7	0.01	0.1
	アルミナ	6	0.05	0.02	99.5	0.02	0	0	0.2
	水アルA	1	34	0	65.5	0	0	0	0.35
	水アルB	2	34	0.05	65.5	0	0	0	0.3
	シリカA	20	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	シリカB	110	0.1	99.7	0.1	0	0	0	0.01
	シリカC	40	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
	シリカD	50	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	溶融シリカ	42	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
造孔剤	グラファイト	40	99.5		0.2				
	PET	60	99.9						
	PMMA	60	99.9						
	フェノールレジン	60	99.8						
	コーンスターチ	60	99.8						
	クレーミ粉	150	99.8						

【0033】

【表2】

バッチNo.	コーゼライト化原料割合 (wt%)										原料平均粒径(μm)	
	タルク	焼タルク	カオリン	煇カオリ ン	アルミナ	水酸化 アルミニウム	シリカ	溶融シリカ	造孔剤(wt%)	タルク原料	シリカ原料	
1	B: 28	10	B: 14	10	11.5	A: 16.5	C: 10	0	クワアイト: 20	43	40	
2	A:B(1:1) 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワアイト: 20	35	20	
3	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワアイト: 20	25	20	
4	A:B(1:1) 41	0	C: 16	0	15	B: 16	D: 12	0	クワアイト: 20	35	50	
5	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	B:D(5:7) 12	0	クワアイト: 20	25	75	
6-1	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワアイト: 30	25	42	
6-2	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワアイト: 20+コンスターチ: 10	25	42	
6-3	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワアイト: 20+クルミ粉: 10	25	42	
6	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワアイト: 15+PET: 15	25	42	
7	C: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワアイト: 15+PET: 15	25	57	
8	B: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワアイト: 15+PET: 15	50	60	
9	A: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワアイト: 15+PET: 15	25	57	
10	D: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワアイト: 15+PET: 15	35	80	
11	B:C(1:1) 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワアイト: 15+PET: 15	38	60	
12	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	25	20	
13	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20+PMMA: 10	25	20	
14	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	25	20	
15	C: 40	0	B: 17	0	15	A: 16	0	12	クワアイト: 20+PET: 10	25	42	
16	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	25	20	
17	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	55	20	
18	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	25	80	
19	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワアイト: 20+PET: 10	55	80	
20	A: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワアイト: 20	25	20	
21	A: 40	0	B: 20	0	14	A: 16	A: 10	0	クワアイト: 20	25	20	

NO.	基地	壁厚(μm)	セル数(セル/cm ²)	CTE	平均細孔径(μm)	気孔率(%)	面積率(%)	初期圧損(mmHg)	捕集効率(%)	パーミアビリティ(μm ²)
1	ハッチ1	300	31	0.9	25	52	25	80	80	4.1
2	ハッチ2	300	31	0.5	30	50	23	85	85	5.3
3	ハッチ3	300	31	0.3	16	54	30	85	85	1.4
4	ハッチ4	300	31	0.8	30	55	32	80	90	6.1
5	ハッチ5	300	31	0.4	35	50	20	70	80	7.6
6	ハッチ6-1	300	31							
7	ハッチ6-2	300	31							
8	ハッチ6-3	300	31							
1	ハッチ6	300	31	0.4	25	63	45	85	95	4.8
2	ハッチ7	300	31	0.4	28	60	41	60	95	6.0
3	ハッチ8	300	31	0.5	23	82	43	55	90	4.1
4	ハッチ9	300	31	0.3	28	60	43	85	95	5.9
5	ハッチ10	300	31	0.3	23	62	43	60	95	4.0
6	ハッチ11	300	31	0.4	26	82	42	85	90	5.3
7	ハッチ12	300	31	0.3	17	55	35	75	95	1.9
8	ハッチ13	300	31	0.5	15	58	36	70	95	1.5
9	ハッチ14	300	31	0.3	17	57	39	70	95	2.1
10	ハッチ15	300	31	0.3	20	60	40	85	90	3.0
11	ハッチ16	300	31	0.3	20	58	38	65	90	2.9
9	ハッチ17	300	31	0.6	32	56	34	60	85	7.0
10	ハッチ18	300	31	0.7	35	55	33	60	80	6.3
11	ハッチ19	300	31	0.9	38	53	29	50	70	9.6
12	ハッチ20	300	31	0.3	14	54	26	85	95	1.3
13	ハッチ21	300	31	0.2	10	53	22	95	95	1.0
14	ハッチ12	430	16	0.3	17	55	35	95	98	2.0
15	ハッチ13	430	16	0.4	15	56	36	90	98	1.6
16	ハッチ15	430	16	0.3	20	60	40	85	95	2.9

焼成工程でクラック発生し測定不能

【0035】 ここで、ハニカムセラミックス構造体の平均細孔径、気孔率、隔壁表面に露出した細孔の総面積の、隔壁表面の総面積に対する割合（面積率）、パーミアビリティ、40～800℃間における熱膨張係数（CTE）、圧力損失、及び捕集効率、下記のように測定した。

【0036】 平均細孔径及び気孔率は水銀圧入法により測定された細孔分布より求められる。気孔率は総細孔

容積より計算された。

【0037】 面積率：SEM観察により得られた隔壁表面の写真を画像解析処理装置を用いて解析することで、隔壁表面に露出した細孔の面積率を求めた。CTE：石英を標準試料として、示差式測定法により測定された。

【0038】 パーミアビリティ：各ハニカムセラミックス構造体から隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなる

ように加工したものを試料とし、この試料をφ20mmのサンプルホルダーでガス漏れのないよう上下から挟み込んだ後、試料に特定のガス圧でガスを流入させた。この際、試料を通過したガスについて、以下に示す式に基づいてパーミアビリティを求めた。

【0039】

【数2】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^3 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^9$$

【0040】 「式中、Cは、パーミアビリティ（ μm^2 ）、Fは、ガス流速（ cm^3/s ）、Tは、試料厚み（cm）、Vは、ガス粘性（ $\text{dynes} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ）、Dは、試料直径（cm）、Pは、ガス圧力（PSI）をそれぞれ示す。また、式中に示す数値は、13.839（PSI）＝1（atm）であり、68947.6（ dynes/cm^2 ）＝1（PSI）である。」

【0041】 圧力損失：軽油ガスバーナーによりスートを発生させ、その下流側にDPFを装着してガス流量2.4Nm³/min、温度約150℃のスートを含む燃焼ガスをDPFに流し、DPFにスートを堆積させながらDPF前後の圧力差の経時変化から求めた。

【0042】 捕集効率：軽油ガスバーナーによりスートを発生させ、その下流側にDPFを装着し、ガス流量2.4Nm³/min、温度約150℃のスートを含む燃焼ガスをDPFに流し、DPFの上流側、下流側それぞれから一定比率で分流したガス中のスート重量の比率から、DPFの捕集効率を求めた。

【0043】（考察）図1は実施例1のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真、図2は実施例1のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示している。また、図3は比較例5のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真、図4は比較例5のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示している。図2及び図4の二つの写真において、白色に表れている（図面代用写真では黄色く表われている）のは隔壁表面に露出した気孔（表面気孔）である。表面気孔の面積率が高いと、初期圧損の低下につながる。

【0044】 図3及び図4は比較例5であるハニカム構造体の微構造を表わしている。図3及び図4の写真から、比較例5のリブ断面では、平均粒径75μmの粗いシリカ原料によって非常に大きな気孔がリブの中心付近に集まっていることが分かる。粗いタルク原料やシリカ原料を用いることにより、大きな気孔が形成されることが知られているが、ハニカムの押出成形の際に粗い原料がリブの中心付近に集まり、その結果、大きな気孔がリブの中心付近にしか生成しない。比較例5の膜面の写真において、隔壁表面に露出した細孔の総面積は20%に

すぎなかった。比較例5は圧力損失がそれほど高くはないが、大きな気孔の影響で捕集効率が80%と悪いものであった。

【0045】 図1及び図2に示す実施例1では、気孔率を高めるためにグラファイトとともに合成樹脂であるPETを造孔剤として使用している。その結果、気孔率は63%と高くなった。また、合成樹脂を用いるとハニカム構造体の気孔率が増加すると同時に、図1のリブ断面の上端面と下端面の様子から分かるように、表面気孔が増加する効果が確認された。図2の写真の画像解析を行うと、実施例1の表面気孔の面積率は45%と高く、その結果、表3に示すように、パーミアビリティが4.8μm²であり、初期圧力損失は65mmHgと非常に低いレベルで抑えられ、かつ、捕集効率も95%と高いレベルのものであった。

【0046】 従来、グラファイト代替の造孔剤としてはデンプンなどが用いられてきたが、多用すると、乾燥工程や焼成工程で「切れ」が発生する問題があった。図5は造孔剤としてデンプン（コーンスターチ）10重量%及びグラファイト20重量%を含んだ生地（比較例7：バッチ6-2）と合成樹脂（PET）10重量%及びグラファイト20重量%を含んだ生地（実施例7：バッチ12）の重量減少率（TG）と発熱量（DTA）の関係を示すグラフである。

【0047】 図5から、デンプンを造孔剤として用いると、デンプンが300℃～350℃付近で熱分解するために急激に発熱し（DTAの点線を参照）、その熱応力によって焼成工程で切れが発生する。しかし、造孔剤としてPET、PMMA、フェノール樹脂、架橋ポリスチレン等を用いると、その温度域での発熱量は低く抑えられ（DTA実線を参照）、焼成過程で切れを発生させることが極めて少なくなる利点があることが判明した。

【0048】 図6はスート（すす）付け時間と圧力損失の関係を示すグラフである。図6の実線は実施例1のハニカム構造体についての結果であり、図4の破線は比較例5のハニカム構造体についての結果である。

【0049】 スート付け条件としては、軽油ガスバーナーによって発生させたガス温度：約150℃のものを、ガス流量：2.4Nm³/minとして、実施例1及び比較例5のハニカム構造体からなるDPFに流入させた。

【0050】 図6の結果から分かるように、気孔率が63%で面積率が45%と大きい実施例1のハニカム構造体では、所定時間を経過してもその圧力損失の上昇は大きくないが、一方、気孔率が50%で面積率が20%と小さい比較例5のハニカム構造体を用いた場合には、時間経過とともにその圧力損失の上昇が大きくなっていることがわかる。

【0051】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれ

ば、低い圧力損失と高い捕集効率を達成することができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真を示す。

【図2】 実施例1のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示す。

*

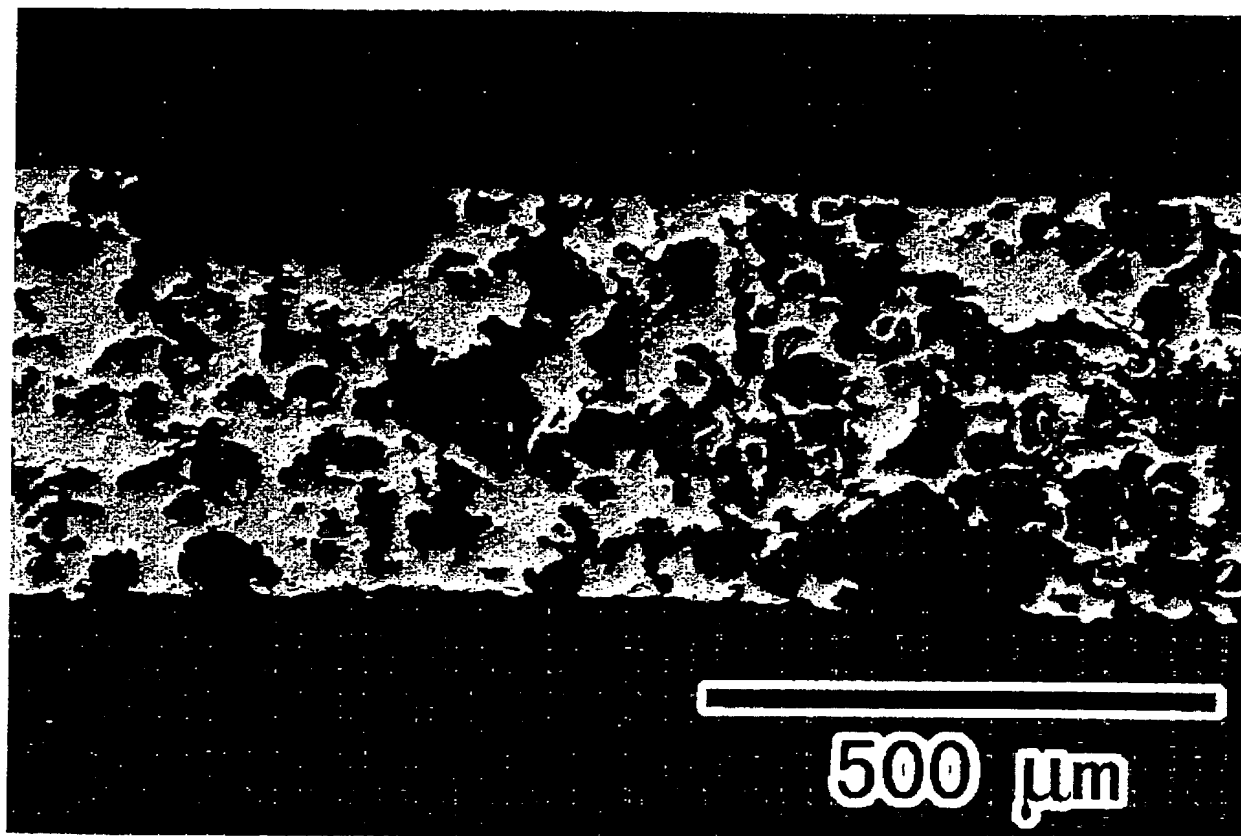
*【図3】 比較例5のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真を示す。

【図4】 比較例5のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示す。

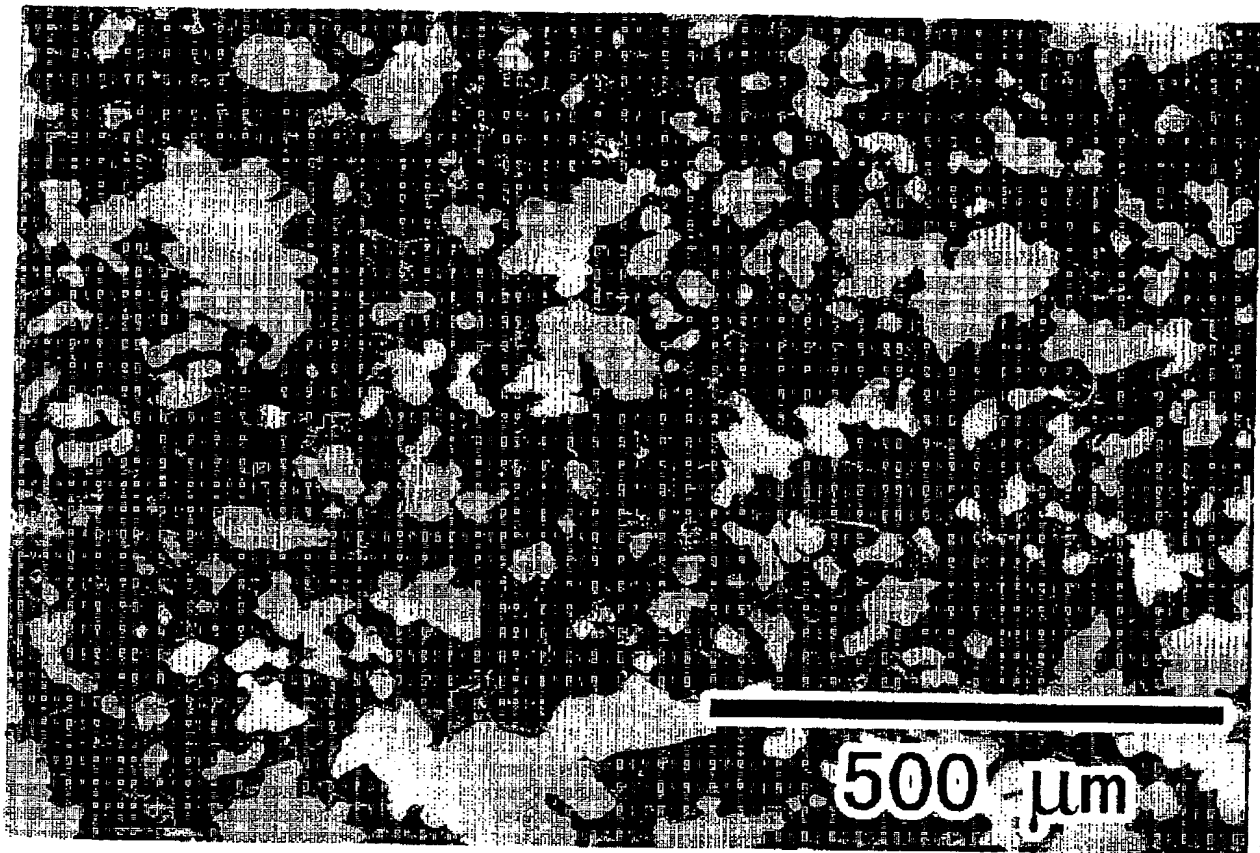
【図5】 比較例7と実施例7の重量減少率（TG）と発熱量（DTA）の関係を示すグラフである。

【図6】 スート付け時間と圧力損失の関係を示すグラフである。

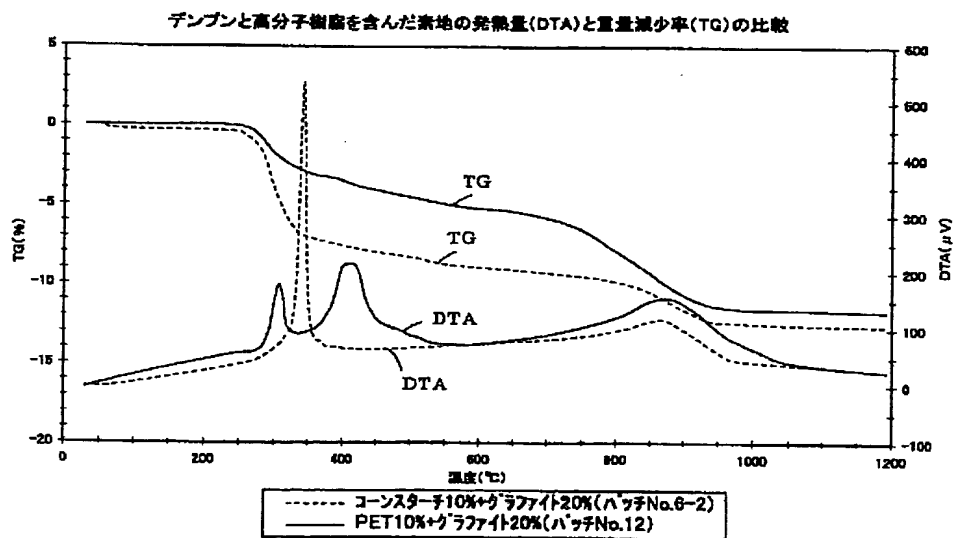
【図1】



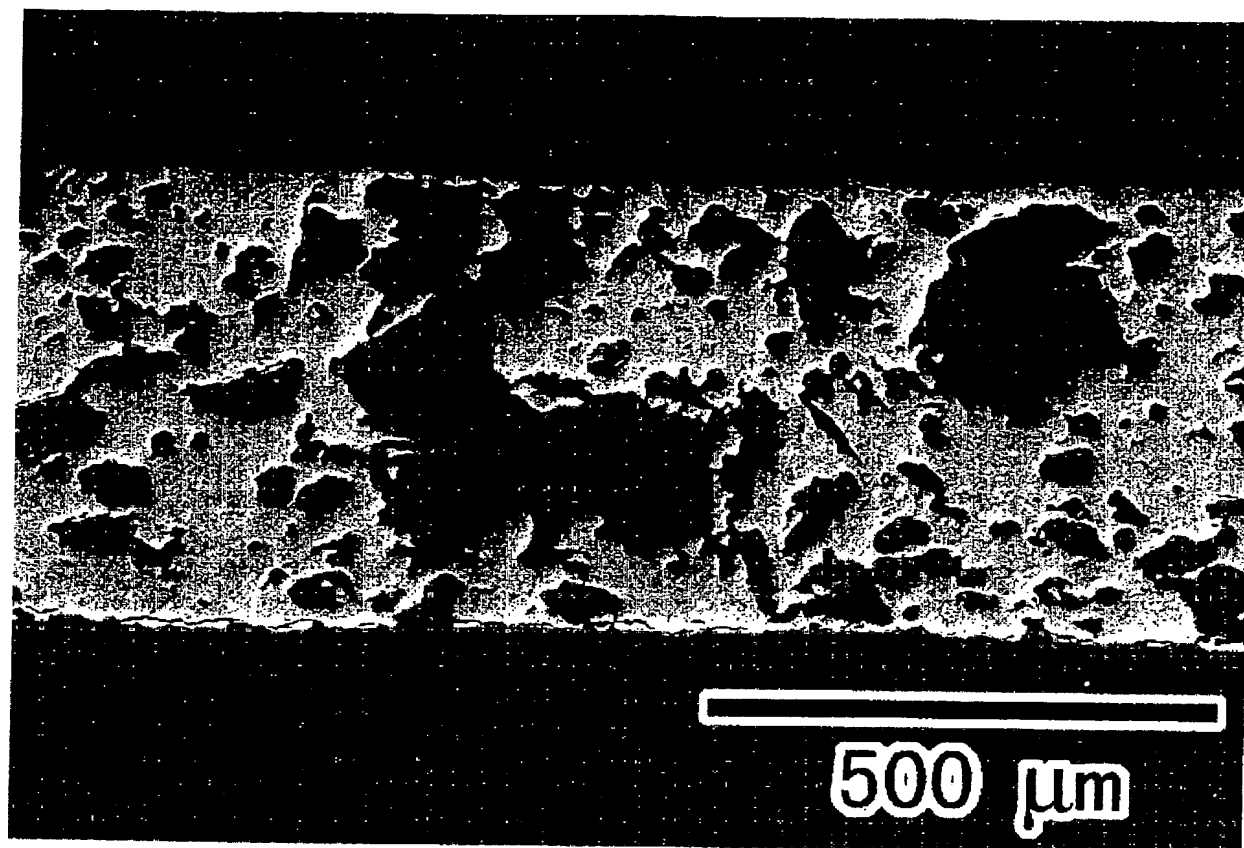
【図2】



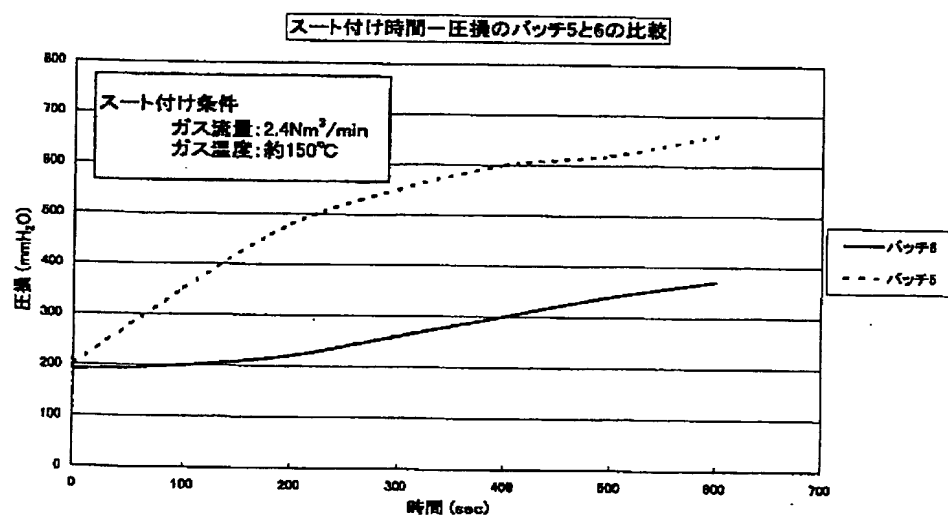
【図5】



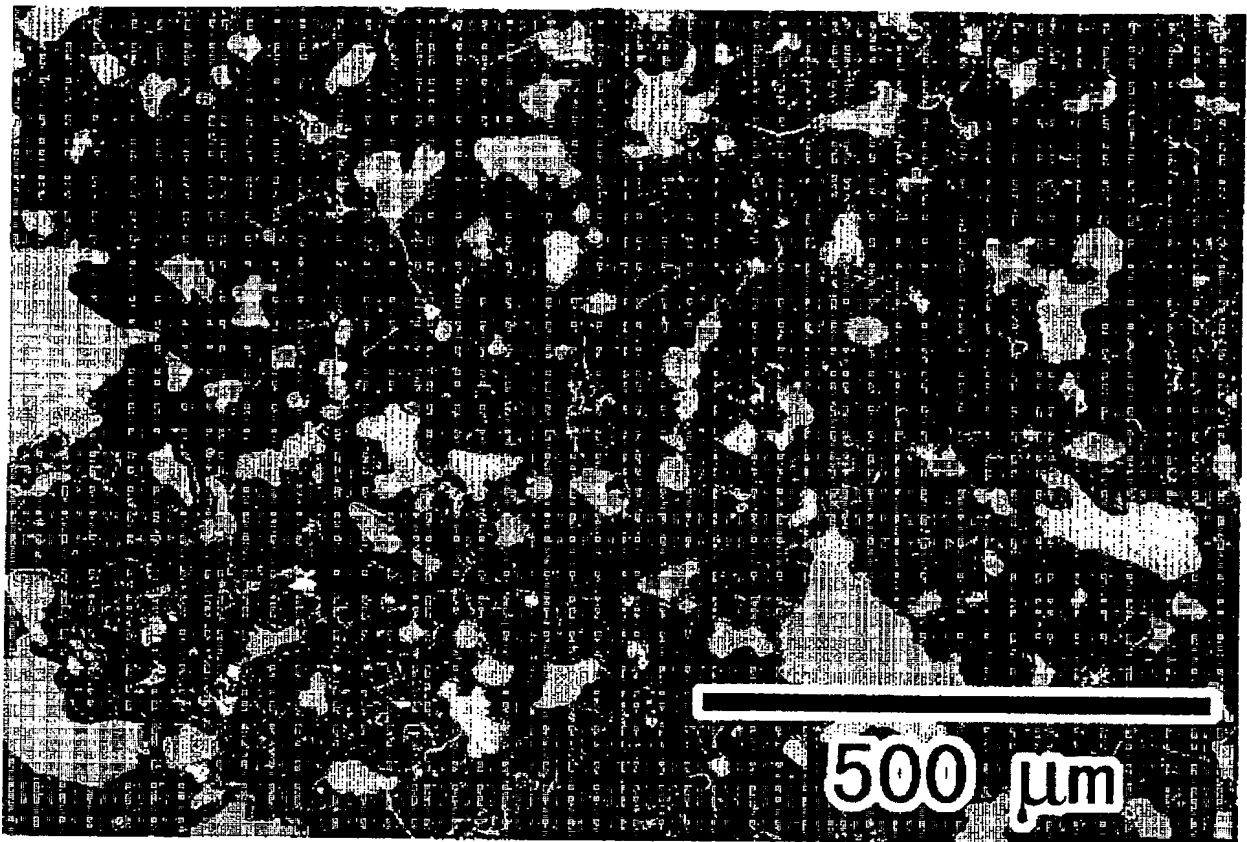
【図3】



【図6】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西 英明
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(72)発明者 末信 宏之
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 3G090 AA02 BA01
4D019 AA01 BA05 BB06 BC12 BD01
BD03 CA01 CB06
4G019 FA01 FA12
4G030 AA07 AA36 AA37 AA60 BA34
CA01 CA10 GA11 GA14 GA21
HA05 HA08
4G054 AA06 AB09 BD00 BD19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.